

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: S. NAKAYAMA, et al.

Application No.: New Patent Application

Filed: March 17, 2004

For: NICKEL-METAL HYDRIDE STORAGE BATTERY AND METHOD  
FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE THEREOF

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

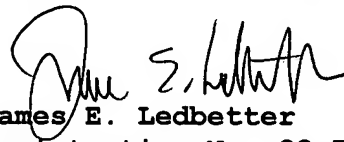
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-124113, filed April 28, 2003.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter  
Registration No. 28,732

Date: March 17, 2004

JEL/apg  
Attorney Docket No. L7016.04103  
STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.  
1615 L Street, NW, Suite 850  
P.O. Box 34387  
Washington, DC 20043-4387  
Telephone: (202) 785-0100  
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

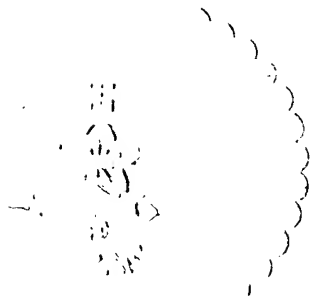
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 2 4 1 1 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 2 4 1 1 3 ]

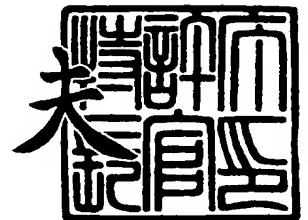
出      願      人                      松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 8 9 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 2260040019

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/24  
H01M 10/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 中山 相龍

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 大川 和史

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニッケル-水素蓄電池およびその負極板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金を主成分とする負極板と、正極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなるニッケル-水素蓄電池であって、前記負極板の表面には、フッ素樹脂が単粒子状で存在しているニッケル-水素蓄電池。

【請求項 2】 フッ素樹脂は、その粒径が  $2.0 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 記載のニッケル-水素蓄電池。

【請求項 3】 フッ素樹脂の量は、負極板  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $0.0005 \text{ g} \sim 0.005 \text{ g}$  である請求項 1 記載のニッケル-水素蓄電池。

【請求項 4】 導電性支持体の両側に水素吸蔵合金粉末を塗着・乾燥・プレスして、水素吸蔵合金層を形成する工程と、フッ素樹脂粒子を液体溶剤に混合させた混合液を分散させることにより単粒子状に分散させて単粒子状フッ素樹脂のデイスパージョンを作製する工程と、前記水素吸蔵合金層の両側に前記単粒子状フッ素樹脂粒子のデイスパージョンを吹き付けて、乾燥する工程とを有する電池用負極板の製造方法。

【請求項 5】 混合液を分散させる方法としては、ハイスピードミキサで攪拌分散させる方法を用いている事を特徴としている請求項 4 記載の電池用負極板の製造方法。

【請求項 6】 混合液を分散させる方法としては、超音波ホモジナイザーで分散させる方法を用いている事を特徴としている請求項 4 記載の電池用負極板の製造方法。

【請求項 7】 混合液に界面活性剤を加える事を特徴としている請求項 4 記載の電池用負極板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニッケル-水素蓄電池に関し、特にその負極を改良して過充電時の電池の内圧上昇を抑制するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ニッケル-水素蓄電池は、環境に優しく、高エネルギー密度が高いという特徴を有していることから、近年、需要が拡大してきている。このニッケル-水素蓄電池は、各種のコードレス機器や電子機器の電源に採用されている。また、大電流での充放電が不可欠な電動工具や、電気自動車にも採用され、商品化されている。近年、ニッケル-水素蓄電池の用途が拡大するとともに、充放電の大電流化、高容量化、長寿命化がさらに望まれている。

## 【0003】

水素吸蔵合金粉末を含む負極を用いるニッケル-水素蓄電池では、充電末期または過充電時に、以下の(式1)に示す反応によって酸素ガスが正極において発生する。

## 【0004】

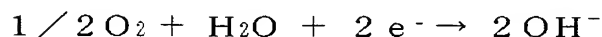
## 【式1】



この反応で発生した酸素はセパレータを通過して負極に到達し、以下の(式2)、および(式3)に示す反応によって消費される(Mは水素吸蔵合金、MHは水素を吸蔵している状態の水素吸蔵合金、即ち、金属水素化合物)。

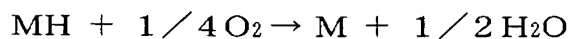
## 【0005】

## 【式2】



## 【0006】

## 【式3】



ところが、上記の酸素ガス消費反応が速やかに行われないと、負極側における上述した酸素ガスと、水素吸蔵合金中の水素との反応が速やかに進行せず、正極における酸素ガスの発生速度が負極における酸素ガスの消費速度を上回るため、電池の内圧が上昇することになる。そして、電池の内圧が安全弁の作動圧以上に

なると、安全弁が作動して電池内のガスが放出される。この時にガス放出と同時に電解液も電池外に放出される場合があり、電解液の不足が起こりやすくなる。

【0007】

その結果、電池のサイクル寿命が低下してしまうという問題がある。このような問題は、大電流充電を行った場合に特に顕著となる。

【0008】

このような電池内圧の上昇を抑制するために、負極表面にフッ素樹脂粉末からなる撥水性層を設け、酸素ガスの負極上での吸収を早めるということが提案されている（例えば特許文献1参照）。

【0009】

この方法によれば、撥水性フッ素樹脂を負極表面に用いることにより、負極表面の撥水性が向上する。これにより、負極表面と酸素ガスとが接触しやすくなり、ガス吸収反応が速やかに進行し、内圧上昇が抑制される。

【0010】

【特許文献1】

特開平5-242908号公報（第2頁）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の提案において、酸素ガス吸収能力は向上するが、それに伴い、種々の課題が発生する。すなわち、フッ素樹脂の一次粒子は $1\mu\text{m}$ 以下であっても、凝集するので数十 $\mu\text{m}$ の凝集粒となってしまう。負極表面に数十 $\mu\text{m}$ のフッ素樹脂凝集粒の層を形成されてしまうと、負極表面において電解液の分布が不均一化になり、ガス消費反応の低下を引き起こすという課題があった。

【0012】

また、上記方法においてはフッ素樹脂凝集粒のサイズが大きくなってしまったため、負極表面から脱落し易いという課題があった。

【0013】

さらに、正極板、負極板、セパレータを組み合わせて渦巻き状に巻回する際に極板表面が圧力を受け、フッ素樹脂凝集粒が潰されて膜状になり、負極表面での

電解液の分布の不均一化が拡大してしまう。

【0 0 1 4】

本発明はこのような課題を解決するもので、負極表面の撥水性を均一に保ち、電池の過充電時に負極の水素吸蔵合金上での酸素ガスの吸収反応に優れたニッケル-水素蓄電池用負極板およびその製造方法、ならびにそれを用いたニッケル-水素蓄電池を提供することを目的とする。

【0 0 1 5】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明のニッケル-水素蓄電池は、水素吸蔵合金を主成分とする負極板と、正極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなるニッケル-水素蓄電池であって、前記負極板の表面には、単粒子状のフッ素樹脂を存在させるものとした。

【0 0 1 6】

前記フッ素樹脂は、その粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。

【0 0 1 7】

前記フッ素樹脂の量は、負極板 $1\text{cm}^2$ 当たり $0.0005\text{g}\sim 0.005\text{g}$ であるのが好ましい。

【0 0 1 8】

上記構成を効果的に構成する本発明のニッケル-水素蓄電池の負極板の製造方法は、導電性支持体の両側に水素吸蔵合金粉末を塗着・乾燥・プレスして、水素吸蔵合金層を形成する工程と、フッ素樹脂粒子を液体溶剤に混合させた混合液を分散させることにより凝集粒を崩して単粒子状に分散させて単粒子状フッ素樹脂デイスパージョンを作製する工程と、前記水素吸蔵合金層の両側に前記単粒子状フッ素樹脂粒子のデイスパージョンを吹き付けて、乾燥する工程とを有する電池用負極板の製造法とした。

【0 0 1 9】

この混合液を分散させる方法は、混合液をハイスピードミキサーで攪拌分散させる方法や、超音波ホモジナイザーを用いて分散させる方法を用いることにより、分散性が高くなり、凝集粒を崩すことができるので好ましい。また、混合液に界



面活性剤を加えると、更に好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

この作製された負極板を用いてニッケル－水素蓄電池を作製することにより、電池の過充電時に電池の内圧が高くなりすぎることを防止できるニッケル－水素蓄電池を提供できる。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の実施形態 1 では、ニッケル－水素蓄電池用負極板について説明する。実施形態 1 のニッケル－水素蓄電池用負極板 a について、極板幅方向の断面模式図を図 1 に示す。

#### 【 0 0 2 3 】

負極板 a は、導電性支持体 1 1 と、水素吸蔵合金を含み支持体 1 1 の両側に支持された層 1 2 と、層 1 2 の表面部にはフッ素樹脂粒子層 1 3 とを含む。

#### 【 0 0 2 4 】

支持体 1 1 には、例えばニッケル、またはニッケルメッキをした鉄からなるパンチングメタルなどを用いることができる。

#### 【 0 0 2 5 】

層 1 2 は、水素吸蔵合金と、カーボンブラックなどの導電剤とを少なくとも含む。水素吸蔵合金としては、ニッケル－水素蓄電池に一般的に用いられる合金を用いることができ、例えば、Mm（ミッシュメタル：希土類元素の混合物）とニッケルとを含む合金を用いることができる。

#### 【 0 0 2 6 】

フッ素樹脂粒子は一般に市販されている P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）や F E P（四フッ化エチレン－六フッ化プロピレンの共重合体）を用いることが出来る。フッ素樹脂粒子の形状は製造方法によりさまざまであるが、略球形のフッ素樹脂を用いることが好ましい。略球形とは、球形、ほぼ球形、楕円形、鶏卵形などを含む形状のことを言う。

## 【0027】

フッ素樹脂粒子の粒径は、 $2.0\mu\text{m}$ 以下とし、好ましくは、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ の範囲内とした。粒径が小さくなると、水素吸蔵合金極板表面に緻密で膜状の層が形成され易く、負極板表面の液濡れ性が低くなりすぎて、極板表面部に水素の存在量が少なくなり、酸素ガス吸収能力が劣ってしまうことがある。また粒径が $2.0\mu\text{m}$ より大きくなると、水素吸蔵合金負極板表面での電解液の分布が不均一化になりやすく、酸素ガス吸収能力が劣ってしまうことがある。フッ素樹脂粒子の量が負極板 $1\text{cm}^2$ 当たり $0.0005\text{g}$ ～ $0.005\text{g}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.001\text{g}$ ～ $0.004\text{g}$ の範囲内である。フッ素樹脂粒子の量が $0.0005\text{g}$ より少ないと、負極板表面に液体、固体、気体の3相界面が十分に形成出来ず、ガス吸収能力を十分に発揮できないことがある。またフッ素樹脂粒子の量が $0.005\text{g}$ より多くなると、負極板表面での液濡れ性が低くなりすぎて、極板表面部に水素の存在量が少なくなり、酸素ガス吸収能力が劣ってしまうことがある。

## 【0028】

このように負極板の最表面に略球形の単粒子状フッ素樹脂層を設ける構成であれば、以下の理由により酸素ガスの消費能力の向上がはかれる。正極から発生した酸素ガスは(式3)に示す反応によって消費される。即ち酸素ガス吸収反応を速やかに反応させるためには、酸素ガスと電極表面との界面、酸素ガスと電解液との界面が存在する状態で、合金、電解液、酸素ガスが混在した3相界面、および合金に吸蔵されている水素を負極板表面に存在させることが重要となる。

## 【0029】

上記の極板構成の如く、負極板の最表面に単粒子状フッ素樹脂層を設けることにより、フッ素樹脂粒子は良好な状態となり、負極板表面に均一な合金、電解液、酸素ガスが混在する3相界面が十分に形成され、(式3)に示す反応による酸素ガスの吸収が円滑に行われる。

## 【0030】

また上記、負極板の表面には、略球形の単粒子状フッ素樹脂層を設けることが好ましいが、小さい凝集粒が少量存在してもよい。

## 【0031】

本発明の実施形態2では、フッ素樹脂ディスパージョンの作製法について説明する。

## 【0032】

実施形態2の製造方法では、フッ素樹脂粒子を液体溶剤に混合させ、フッ素樹脂を分散させることにより凝集粒を崩して単粒子状に分散させて単粒子状フッ素樹脂ディスパージョンを作製している。液体溶剤は有機溶剤を用いることが好ましく、有機溶剤には一般に市販されているトルエン、メタノール、エタノールなどの有機溶剤を用いることが出来る。

## 【0033】

混合液の分散の方法としては、フッ素樹脂粒子と液体溶剤の混合液をハイスピードミキサ、または超音波ホモジナイザーで攪拌分散させる方法を用いることができる。また、界面活性剤を液体溶剤に加えた後、フッ素樹脂粒子と液体溶剤の混合液をハイスピードミキサ、または超音波ホモジナイザーで攪拌分散させる方法も用いることができる。界面活性剤の種類については、特に限定していないが、電池特性に影響がなければよく、一般に市販されているドデシルベンゼンスルホン酸Na、アルキルナフタレンスルホン酸Naなどを用いることが出来る。

## 【0034】

本発明の実施形態3では、ニッケル-水素蓄電池用負極板の製造法について説明する。

## 【0035】

実施形態3の製造方法では、まず、導電性支持体に水素吸蔵合金を含む層を形成する。この層は、水素吸蔵合金を含むペーストを支持体に塗布した後、乾燥・圧延することによって形成できる。また、このペーストは、導電剤や増粘剤などとともに水素吸蔵合金と水とを混練することによっても形成できる。

## 【0036】

次に、水素吸蔵合金を含む層の極板の両面に有機溶剤とフッ素樹脂粒子の混合物からなるディスパージョンを吹き付け、または塗布することによって負極板を得る。

## 【0037】

実施形態2および実施形態3の製造方法によれば、実施形態1で説明した負極板を容易に製造することができる。

## 【0038】

実施形態4では、本発明の一実施例である、ニッケル-水素蓄電池の分解斜視図、図2を用いて説明する。

## 【0039】

ニッケル-水素蓄電池は、正極板2と、負極板1と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を、電池ケース4に挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケース4の上部を、正極端子を兼ねた封口板5で密閉しているものとした。

## 【0040】

負極板1には、実施形態3の製造方法で製造される実施形態1の負極板を用い、上記正極板2、セパレータ3、ケース4、および電解液には、アルカリ蓄電池にて一般的に用いられているものを用いることができる。

## 【0041】

本発明のニッケル-水素蓄電池は、本発明の負極板を用いているため、電池の過充電時、および大電流充電時に電池の内圧が高くなりすぎることを抑制できる。

## 【0042】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例について詳細に説明する。なお本発明は下記実施例に限定されるものでなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 【0043】

## (実施例1)

まず組成が $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  (Mmは希土類元素の混合物) で表わされる水素吸蔵合金を用い、この水素吸蔵合金をボールミルで粉碎して平均粒径 $24\mu m$ の粉末を得た。その後、この水素吸蔵合金粉末100重量部と

、増粘剤として機能するカルボキシメチルセルロース 0.15 重量部と、導電剤として機能するカーボンブラック 0.3 重量部と、結着剤として機能するスチレン-ブタジエン共重合体を 0.8 重量部とを、分散媒である水と混合して水素吸蔵合金ペーストを作製した。このペーストを、支持体 11 であるパンチングメタルに塗着・乾燥・圧延した。

#### 【0044】

次にフッ素樹脂層形成工程について説明を行う。粒径が  $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  の略球形の PTFE 粒子を液体溶剤であるエタノールに一定の比率で添加して超音波ホモジナイザーを用いて単粒子状フッ素樹脂ディスパーションを作製した。

#### 【0045】

前記ベース極板の両面に  $1\ \text{cm}^2$  当たり、フッ素樹脂粒子を 0.002 g になるように、ニ溶体ノズルを用いて吹き付けた。その後、乾燥を行い、厚み 0.3 mm、幅 3.5 cm、長さ 31 cm に切断することによって本発明の実施例 1 における水素吸蔵合金負極板 a を作製した。

#### 【0046】

負極板 a の極板幅方向の模式断面図を図 1 に示す。

#### 【0047】

次に、負極板 a と、正極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータを渦巻状に巻回して構成した電極群を、SC サイズの電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を正極端子を兼ねた封口板で密閉し、公称容量 3000 mAh の本発明のニッケル-水素蓄電池 A を作製した。

#### 【0048】

ここでの正極板には、幅 3.5 cm、長さ 26 cm、厚み 0.57 mm の公知のペースト式ニッケル正極板を、セパレータには、親水基を付与したポリプロピレン製不織布を用い、電解液には、比重 1.30 の水酸化カリウム水溶液に 40 g/L の割合で水酸化リチウムを溶解した電解液を用いた。

#### 【0049】

(比較例 1)

比較例 1 では、負極板表面に塗布するフッ素樹脂の状態のみが電池 A と異なるニッケル-水素蓄電池 B を作製した。具体的には、粒径が  $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  の略球形の PTFE 粒子を液体溶剤であるエタノールに一定の比率で添加して通常の分散法としてプロペラ式攪拌機を用いて攪拌分散によりフッ素樹脂ディスパーションを作製した。この状態でのフッ素樹脂粒子は凝集粒となっているため、平均粒径約  $60\ \mu\text{m}$  となっている。

#### 【0050】

(比較例 2)

比較例 2 では、負極板表面に何も塗布しない以外は、実施例 1 と同様なニッケル-水素蓄電池 C を作製した。

#### 【0051】

(実施例 2)

実施例 2 では、実施例 1 のベース極板に塗布するフッ素樹脂粒子の塗布量を変化させたときの電池特性を調べた。実施例 1 と同様の条件でベース極板を作製した後、(表 1) に示すようにフッ素樹脂粒子の塗布量を変えて水素吸蔵合金負極板 d1 ~ d7 を作製した。これらの負極板 d1 ~ d7 を、夫々用いて実施例 1 と同様な方法で密閉型ニッケル-水素蓄電池 D1 ~ D7 を作製した。

#### 【0052】

(比較例 3)

比較例 3 では、(表 1) に示すように、負極板表面に塗布するフッ素樹脂の塗布量を変えた以外は、実施例 1 と同様な方法で、水素吸蔵合金負極板 e1 ~ e7 を作成した。この負極板 e1 ~ e7 を用いて実施例 1 と同様な方法でニッケル-水素蓄電池 E1 ~ E7 を作製した。具体的には粒径が  $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  の略球形の PTFE 粒子を液体溶剤であるエタノールに一定の比率で添加して通常の分散法とし、羽根式攪拌機を用いて攪拌分散によりフッ素樹脂ディスパーションを作製した。この状態でのフッ素樹脂粒子は凝集粒となっているため、平均粒径は約  $60\ \mu\text{m}$  となっている。

#### 【0053】

(電池の特性評価)

次に、本発明の実施例 1 における電池 A、比較例 1 における電池 B、比較例 2 における電池 C、実施例 2 における電池 D、比較例 3 における電池 E の夫々について、電池組立後に 25℃ で一日放置した。その後、20℃ において 300 mA で 15 時間充電した後、電池の端子電圧が 1.0 V になるまで 600 mA で放電とする充放電を 1 サイクルとし、この充放電を 2 サイクル行った。このようにして電池の初期活性化を行い、これらの電池について、電池の内圧特性を評価した。

## 【0054】

過充電時の内圧特性については、20℃ において 3000 mA の電流で 1.5 時間充電し、それぞれの電池内圧を測定することによって評価した。過充電時の電池の内圧結果を（表 1）に示す。

## 【0055】

【表 1】

電池	PTFE 添加量 (g/cm <sup>2</sup> )	内圧 (MPa)
A	0.002	0.50
B	0.002	0.81
C	—	1.35
D1	0.0002	0.86
D2	0.0005	0.62
D3	0.001	0.52
D4	0.002	0.50
D5	0.003	0.55
D6	0.005	0.63
D7	0.007	0.90
E1	0.0002	1.12
E2	0.0005	0.92
E3	0.001	0.89
E4	0.002	0.81
E5	0.003	0.93
E6	0.005	1.27
E7	0.007	1.62

(表1) から明らかなように、実施例1の電池Aは、比較例1の電池Bと比べて、過充電時における電池の内部圧力の上昇が抑制されている。

【0056】

電池Aの内部圧力上昇の抑制効果が優れているのは、負極板の最表面に単粒子状フッ素樹脂層を設けることにより、フッ素樹脂粒子の配置が良好な状態となり、極板表面での樹脂膜、および電解液の不均一化が抑制され、充電時に水素が極板表面近傍の合金に容易に吸蔵される。この結果、負極表面に、より細微に合金、電解液、酸素ガスが混在する3相界面が十分に形成され、正極から発生した酸素ガスの吸収が円滑に行われるためと考えられる。

【0057】

また(表1)に示されるように、PTFE粒子の塗布量が増加するに従い、負極表面でのガス消費反応が起き易くなるため、電池内部圧力の抑制に対して効果が見られる。しかしながら、塗布量が $0.003\text{ g/cm}^2$ を超えると、内圧抑制効果が徐々に低下し始め、塗布量が $0.005\text{ g/cm}^2$ を超えると、内圧抑制効果が、完全に低下してしまう。これは、フッ素樹脂の塗布量が多くなることにより負極板表面での撥水効果が強くなることから、表面部の水素吸蔵合金と電解液との接触が悪くなり、負極板表面の液体、固体、気体の3相界面構造が崩れてしまう。このため表面部の水素存在量が減少し、負極板の酸素ガス吸収能が低下してしまうと考えられる。また、PTFE粒子の塗布量が $0.0005\text{ g/cm}^2$ より少ないと、負極表面での撥水効果が十分に発揮できないため、内圧抑制も十分でなくなる。

【0058】

上記結果より、フッ素樹脂粒子の塗布量は、 $0.0005\text{ g/cm}^2 \sim 0.005\text{ g/cm}^2$ が望ましい。

【0059】

また、上記実施例では、フッ素樹脂としてPTFEを用いたが、PTFEにかえてFEPなど、他の撥水性フッ素樹脂を用いても同様な効果が得られる。また、有機溶剤にはエタノールを用いたが、エタノールにかえて、メタノール、トルエンなどの有機溶剤を用いても同様の効果が得られる。



## 【0060】

## 【発明の効果】

以上、説明したように、負極板の最表面に単粒子状フッ素樹脂層を設けることにより、フッ素樹脂粒子の配置は良好な状態となり、負極表面に合金表面、電解液、酸素ガスが混在する3相界面が十分に形成される。

## 【0061】

本発明のニッケル-水素蓄電池用負極板およびその製造方法によれば、電池の過充電時に正極から発生した酸素ガスの吸収力が向上し、電池の内圧が高くなりすぎることを防止できるニッケル-水素蓄電池、及び負極板を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の一実施例における負極板の模式断面図

## 【図2】

本発明の一実施例におけるニッケル-水素蓄電池の分解斜視図

## 【図3】

比較例の負極板の一例を示す模式断面図

## 【図4】

比較例の負極板の一例を示す模式断面図

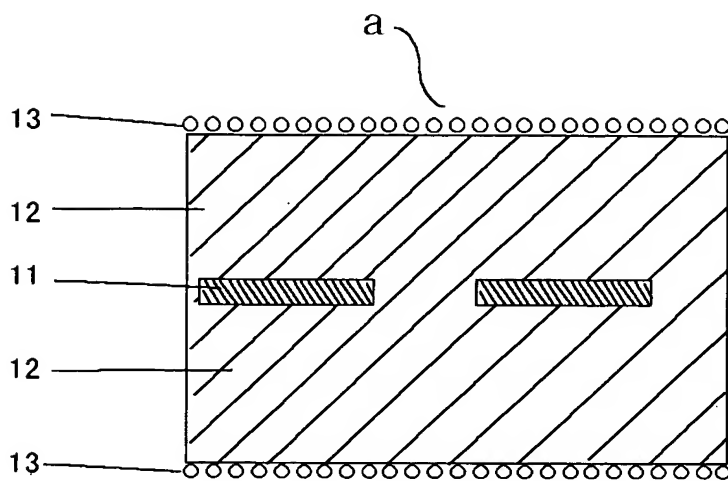
## 【符号の説明】

- a ニッケル-水素蓄電池用負極板
- b ニッケル-水素蓄電池用負極板
- c ニッケル-水素蓄電池用負極板
- A ニッケル-水素蓄電池
- 1 負極板
- 2 正極板
- 3 セパレータ
- 4 ケース
- 5 封口板

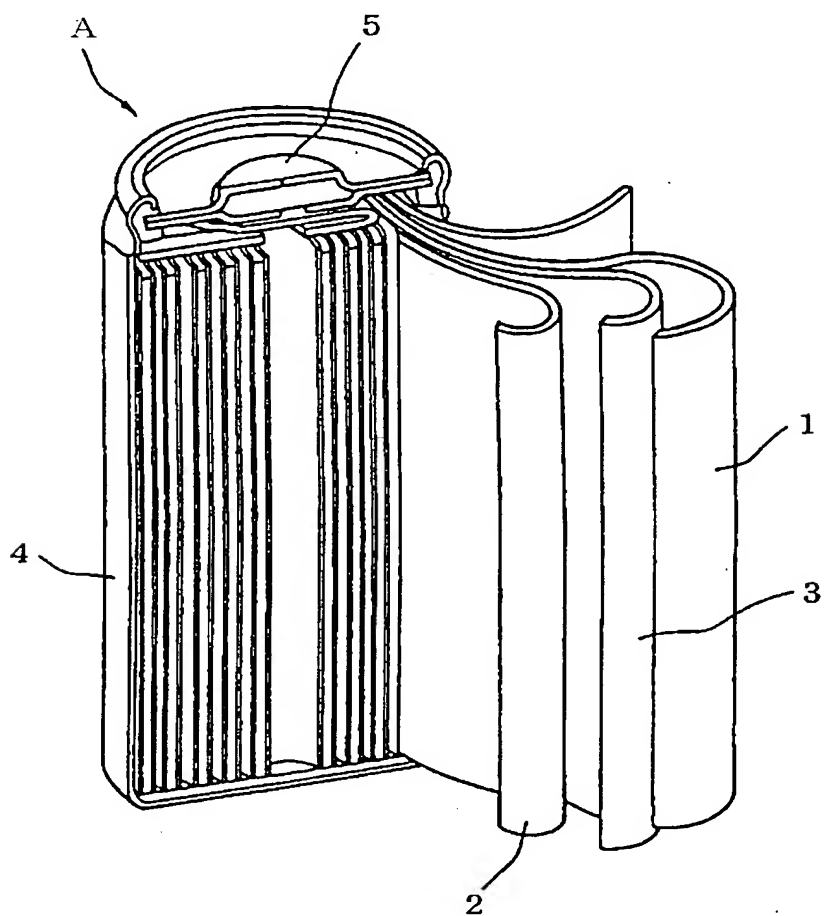
- 1 1 導電性支持体
- 1 2 水素吸蔵合金層
- 1 3 単粒子状フッ素樹脂粒子層
- 1 4 凝集粒状フッ素樹脂粒子層

【書類名】 図面

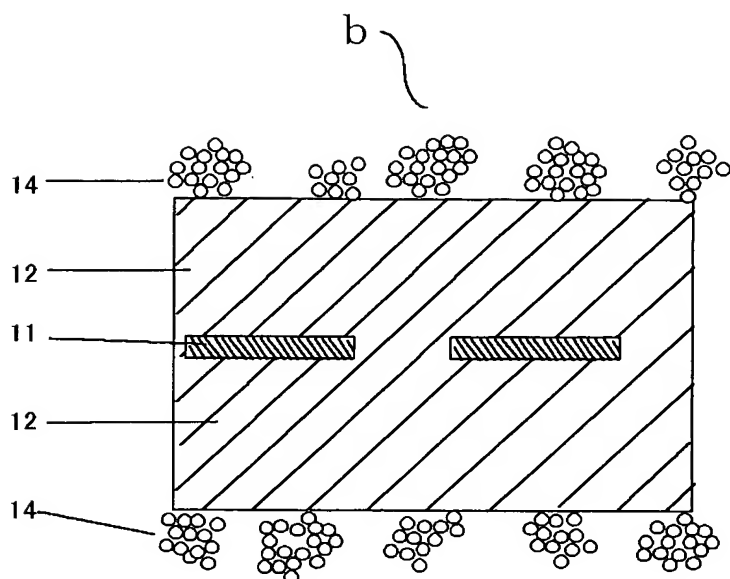
【図 1】



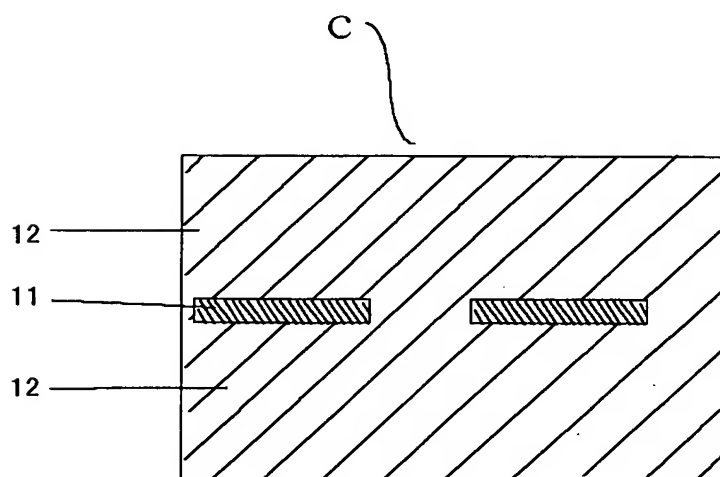
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池の過充電時に負極の水素吸蔵合金上での酸素ガスの吸収反応に優れたニッケル-水素蓄電池用負極板およびその製造方法、ならびにニッケル-水素蓄電池を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵合金を主成分とする負極板の両面に液体溶剤とフッ素樹脂粒子の混合物からなる単粒子状フッ素樹脂ディスパージョンを吹き付け、負極板の両面に単粒子状フッ素樹脂層が形成されている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 2 4 1 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社